

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 11026003
PUBLICATION DATE : 29-01-99

APPLICATION DATE : 27-06-97
APPLICATION NUMBER : 09171534

APPLICANT : FUJI ELECTRIC CO LTD;

INVENTOR : SEYA AKITOSHI;

INT.CL. : H01M 8/04

TITLE : POWER GENERATION STOPPING METHOD FOR FUEL CELL POWER GENERATING SYSTEM

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To stop the power generation of a fuel cell, so that adsorbed oxygen is nearly completely consumed and the abnormal temperature rise of a reformer does not occur by closing a discharge resistance circuit, starting the discharge of the generated current by the residual oxygen and residual hydrogen in a system, and completing the discharge before the residual hydrogen quantity becomes insufficient.

SOLUTION: When power generation is stopped, an external load circuit is opened, air is switched to inert gas, at the same time inert gas substitution is made from a raw fuel gas system, and the fuel remaining in a reform system reactor and pipes is fed to the fuel electrode side of a main body. When the external circuit is opened, a discharging resistor is at the same time connected to a fuel cell only for the time interval that hydrogen is considered as being fed to the fuel side. Since the inert gas substitution of the fuel system is made concurrently when the external load circuit is opened, the abnormal temperature rise of a reformer will not occur. Since a discharging resistor circuit is opened when the oxygen on the fuel side is estimated to become insufficient, adsorbed oxygen can be removed nearly completely without damaging the cell life.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

THIS PAGE BLANK U.S.P.T.O.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-26003

(43)公開日 平成11年(1999)1月29日

(51)Int.Cl.⁶
H 0 1 M 8/04

識別記号

F I
H 0 1 M 8/04

Y

審査請求 未請求 請求項の数4 O.L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平9-171534
(22)出願日 平成9年(1997)6月27日

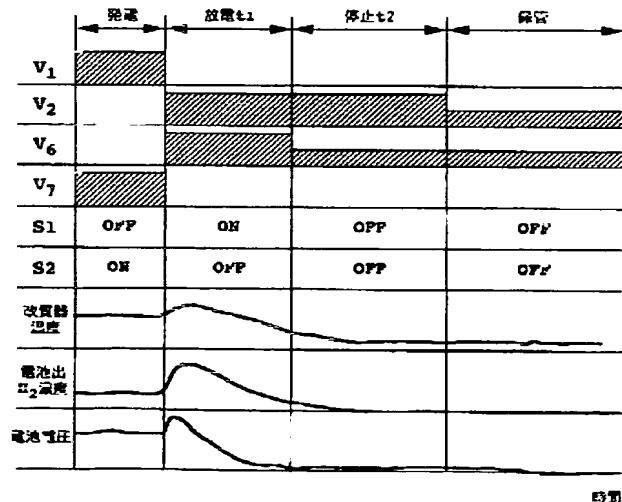
(71)出願人 000005234
富士電機株式会社
神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号
(72)発明者 濑谷 彰利
神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号
富士電機株式会社内
(74)代理人 弁理士 谷 義一 (外3名)

(54)【発明の名称】 燃料電池発電システムへの発電停止方法

(57)【要約】

【課題】 不活性ガスによる反応ガスバージ法を変えることにより従来の問題点を解決し、吸着酸素をほぼ完全に消費でき、かつ改質器の異常温度上昇も発生しない燃料電池発電システムおよび燃料電池該発電システムの発電停止方法を提供する。

【解決手段】 発電停止方法は、燃料電池に接続された外部負荷回路を開くと同時に、燃料ガス供給手段においては原燃料に代えて燃料改質器の上段側から不活性ガスを導入し、反応空気供給手段においては反応空気に代えて不活性ガスを導入し、かつ放電抵抗回路を閉じてシステム内の残留酸素および残留水素による発電電流の放電を開始し、放電は残留水素量が不足する前に終了させることを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 燃料電池と、燃料改質器と、燃料改質器に原燃料を供給しつつ前記燃料改質器にて改質された水素リッチな燃料ガスを前記燃料電池に供給する燃料ガス供給手段と、反応空気を前記燃料電池に供給する反応空気供給手段と、外部負荷回路に対して並列に設けられた放電抵抗回路とを少なくとも備える燃料電池発電システムの発電停止方法において、

前記燃料電池に接続された外部負荷回路を開くと同時に、前記燃料ガス供給手段においては原燃料に代えて前記燃料改質器の上段側から不活性ガスを導入し、前記反応空気供給手段においては前記反応空気に代えて不活性ガスを導入し、かつ放電抵抗回路を閉じて前記システム内の残留酸素および残留水素による発電電流の放電を開始し、さらに、

前記放電は前記残留水素量が不足する前に終了させることを特徴とする燃料電池発電システムの発電停止方法。

【請求項2】 前記放電により残留水素が不足に至るまでの時間を予め求め、前記放電は前記時間に行われることを特徴とする請求項1記載の燃料電池発電システムの発電停止方法。

【請求項3】 前記放電は、前記燃料極の水素濃度が予め決められた濃度よりも低くなった時に終了することを特徴とする請求項1記載の燃料電池発電システムの発電停止方法。

【請求項4】 前記放電は、前記燃料電池の出力電圧が予め決められた値よりも小さくなった時に終了することを特徴とする請求項1記載の燃料電池発電システムの発電停止方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】 この発明は、燃料電池発電システムに適用されるマトリックス形燃料電池の緊急停止や長時間休止を含む発電運転の停止方法、特に反応ガスを不活性ガスに置換する燃料電池発電システムの発電停止方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 燃料電池は一次および二次電池と同様に化学電池の一種であり、2つの電極とその間に介在する電解質とから構成されるもので、燃料の持つ化学エネルギーを直接電気エネルギーに変える。また、燃料電池は化学電池とは異なり、燃料電池本体のほかにこれを作動させるための周辺機器が必要となる。このような周辺機器としては、主に、燃料ガスを水素リッチなガスに改質する燃料改質装置、燃料電池で発電させた直流電力を交流電力に変換する電力変換装置、およびこれらの装置を相互接続させ、かつ適切に作動させる制御装置が挙げられる。したがって、燃料電池はこれらの周辺機器と組合わさせて発電システムを構成する。

【0003】 具体的に燃料電池は、電解液を保持したマ

トリックスを燃料電極と酸化剤電極とからなる一対の電極で挟んでなる単電池を複数個有し、さらに複数個の単電池をガス不透過板を介して積層面に積層してセルスタックとした構成からなる。燃料電池の発電は、燃料電極とガス不透過板との間に画成された燃料ガス通路に水素リッチな燃料ガスを供給し、一方酸化剤電極とガス不透過板との間に画成された通路に酸化剤としての空気または酸素を供給することによって行うものである。また、燃料電池は発電反応によって酸化剤電極側に生成水を生ずるので、電解液として吸湿性の高いりん酸を用いる電池ではその運転温度を130°Cから190°C、一般には190°C程度の高温に保って生成水の排出を容易化するとともに、電極触媒の活性を保持して発電運転が行われる。

【0004】 このようにして運転される燃料電池の運転を停止または休止するために外部負荷回路に流れる電流を遮断すると、各端電池には高い値の高温開回路電圧が発生し、電極触媒粒子が粗大化して電極表面積が低下する劣化現象（シンタリングと呼ぶ）が発生し、発電性能の低下や寿命低下を招く。また、電池温度の低下とともに反応ガス中の水分を吸着してりん酸が希釈され、体積膨張したりん酸液がマトリックスから電極側に過度にしみ出して反応ガスの供給障害を起こすこと、さらには、りん酸液の漏出したマトリックスのガス区分機能が低下して反応ガスとしての空気と燃料ガスが混触し、爆鳴気を発生する危険性が高まることなど種々の障害が発生する。

【0005】 そこでこれらの障害を回避して燃料電池の発電を停止するために、外部負荷回路を遮断するとともに、燃料ガスおよび酸化剤ガスの供給を停止し、燃料ガス通路およびその給排マニホールドからなる燃料ガス区画室および酸化剤通路およびその給排マニホールドからなる酸化剤区画室それぞれに乾燥した窒素などの不活性ガスを供給して残存反応ガス（燃料ガスまたは酸化剤ガス）をバージしながら燃料電池を降温する方法が知られている。以下、図4および図5に基づいて、従来の燃料電池発電システムの停止方法について説明する。

【0006】 燃料電池発電システムは、燃料ガス中の水素リッチなガスを導入し、該ガスに含まれる水素と空気中の酸素とを電気化学的に反応させて発電させる燃料電池本体51を有する。また、発電システムには、燃料電池本体51や燃料改質装置52からの排熱を回収して利用する排熱回収装置、燃料電池本体を起動させる時に系内の加熱性ガスを窒素などの不活性ガスに置換するバージ装置等が必要となる。

【0007】 燃料電池本体51は、燃料極55、空気極56、およびこれらの電極によって挟まれた電解質57を備える。

【0008】 原燃料はバルブV10を介して供給路18を通って燃料改質装置52に供給される。その際、供給

路18にバルブV20を介して不活性ガス供給路(N2)が接続されているが、発電の際はバルブV20が閉じられている。燃料改質装置52で水素リッチなガスに改質された燃料ガスは、供給路19を通過して燃料電池51の燃料極55に送られる。一方、反応空気はバルブV70を介して供給路20を通過して空気極56に導入されて発電が行われる。

【0009】発電中は、図中のバルブV20、V30、V50、およびV60は閉じた状態であり、一方V10、V40およびV70は開いた状態にある。さらに、外部負荷回路61のスイッチS200はONの状態にあり、一方放電抵抗回路12のスイッチS100はOFFの状態にある。発電を停止する際に、スイッチS200をOFFにして外部負荷回路6を切断し、それと同時にスイッチS100を閉じて放電抵抗を接続する。また、バルブV60を開いて不活性ガス(N2)を空気極56に送る。この際、バルブV70は閉じる。スタック電圧をモニターして規定電圧以下になった時にV40を閉じ、またV20、30、および50を開く。さらに、この際、OFFにする。

【0010】この方法では、放電抵抗回路に外部から窒素ガスを供給することによって両区画室内の反応ガスを早期にバージすることができるので、高温開回路電圧による障害やりん酸の吸湿に起因する障害、ならびに反応ガスが混触する危険性を回避することができる。すなわち、高温開回路電圧についてみると、酸化剤電極、燃料電極ともに窒素でバージするため、両電極の例えば標準水素電位に対する電位はほぼ等しくなり、その電位差で決まる単電池の開回路電圧は見かけ上十分低くなり、したがって高温開回路電圧によるシンタリング等の悪影響を回避できるものと考えられてきた。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】前述の方法においては、燃料電池の発電を停止する際に燃料電池の外部負荷回路を開き、空気を不活性ガスに切換えて酸化剤区画室内をガス置換し、酸化剤電極触媒に吸着した残留吸着酸素を電極反応によって消費した後、燃料ガスを不活性ガスに切換えて燃料ガス区画室をガス置換している。この時、残留吸着酸素の消費を外部負荷回路に対して並列に配された放電抵抗に放電電流を流すことで行っている。

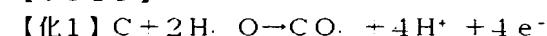
【0012】従って、窒素ガスによるバージだけでは脱離できない酸化剤電極側の電極触媒粒子表面に化学吸着している残存吸着酸素により、酸化剤電極が高い電位にさらされ、触媒層に悪影響が現われるという問題については前述の停止方法により解決される。

【0013】しかしながら、このような停止方法では空気側を不活性ガスで置換している間、燃料側は燃料ガスが流れ続けている。そのためこの燃料中の水素は放電電流担当量は消費されるが、その大半は消費されることなく改質器に戻り燃焼する。この水素の燃焼熱は改質反応

に必要な吸熱量よりかなり多いので、改質器の温度が上昇し、改質器の熱応力による寿命を短くしてしまうという新たな問題が生じる。

【0014】一方、その現象防止のために空気側と燃料側を同時に不活性ガスで置換するとセル毎にガス置換の状態が異なるため、燃料側に水素が不足している状態で放電電流が流れるセルが生じる。そのようなセルは下記の反応により放電電流を生ずる。

【0015】



そのため、セルの構成材料である炭素を消費してしまい、セルの寿命に大きな悪影響を与える。

【0016】したがって、本発明は不活性ガスによる反応ガスバージ法を変えることにより上記問題点を解決し、吸着酸素をほぼ完全に消費でき、かつ改質器の異常温度上昇も発生しない燃料電池発電システムの発電停止方法を提供することを目的とする。

【0017】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、燃料電池発電システムの発電停止方法は、燃料電池と、燃料改質器と、燃料改質器に原燃料を供給しつつ前記燃料改質器にて改質された水素リッチな燃料ガスを前記燃料電池に供給する燃料ガス供給手段と、反応空気を前記燃料電池に供給する反応空気供給手段と、外部負荷回路に対して並列に設けられた放電抵抗回路とを少なくとも備える燃料電池発電システムの発電停止方法において、前記燃料電池に接続された外部負荷回路を開くとともに、前記燃料ガス供給手段においては原燃料に代えて前記燃料改質器の上段側から不活性ガスを導入し、前記反応空気供給手段においては前記反応空気に代えて不活性ガスを導入し、かつ放電抵抗回路を閉じて前記システム内の残留酸素および残留水素による発電電流の放電を開始し、さらに、前記放電は前記残留水素量が不足する前に終了させることを特徴とする。

【0018】好ましくは、前記放電により残留水素が不足に至るまでの時間を予め求め、前記放電は前記時間に行われる。

【0019】好ましくは、前記放電は、前記燃料極の水素濃度が予め決められた濃度よりも低くなった時に終了する。

【0020】好ましくは、前記放電は、前記燃料電池の出力電圧が予め決められた値よりも小さくなった時に終了する。

【0021】この発明によれば、燃料電池の発電を停止する際に、外部負荷回路を開き、前記空気を不活性ガスに切換えると同時に改質系の原燃料ガス系から不活性ガス置換を行い、改質系反応器、配管等に残留している燃料を燃料電池本体の燃料側に供給する。空気側の吸着酸素を反応消費する放電抵抗を外部負荷回路を開くと同時に燃料電池に、燃料側に水素が供給されていると考えら

れる時間だけ接続する。または、燃料電池出口の水素濃度をモニターして、基準濃度まで低下したら放電抵抗回路を開く。または、燃料電池本体の電圧をモニターして、基準電圧まで低下したら放電抵抗回路を開く。

【0022】上記構成において、燃料系の不活性ガスの置換を外部負荷回路を開くと同時に行うので、改質器の異常昇温は発生しない。また、放電抵抗回路を開く時間を燃料側の水素が不足すると予想される時間、あるいは直接水素濃度をモニターすることにより、あるいは吸着酸素の除去の指標であるスタック電圧をモニターすることにより決定することで、セル寿命にダメージを与えることなく、吸着酸素をほぼ完全に除去することができる。

【0023】

【発明の実施の形態】図1は本発明にもとづく燃料電池発電システムの概略的構成を示すブロック図、図2は図1の発電システムに適用される不活性ガス置換系の一例を示す回路図、さらに図3に、図2に示す不活性ガス置換系に設けられた各バルブおよびスイッチの動作チャートを示す。

【0024】燃料電池発電システムは、燃料ガス中の水素リッチなガスを導入し、該ガスに含まれる水素と空気中の酸素とを電気化学的に反応させて発電させる燃料電池本体1と、該燃料電池本体1へ水素リッチなガスを供給するために、天然ガスやメタノールなどの燃料を水素リッチなガスに改質する燃料改質装置2、燃料電池本体で発電された直流電力を交流電力に変換する電力変換装置3、およびこれらの装置を接続して適切に作動させる制御装置4から主に構成される。さらに、発電システムには、燃料電池や燃料改質装置からの排熱を回収して利用する排熱回収装置、燃料電池本体を起動させる時に系内の加熱性ガスを窒素などの不活性ガスに置換するバージ装置等が必要となる。

【0025】燃料電池本体1は、燃料極5、空気極6、およびこれらの電極によって挟まれた電解質7を備える。

【0026】原燃料はバルブV1を介して供給路8を通って燃料改質装置2に供給される。その際、供給路8にバルブV2を介して不活性ガス供給路(N_2)が接続されているが、発電の際はバルブV2が閉じられている。燃料改質装置2で水素リッチなガスに改質された燃料ガスは、供給路9を通過して燃料電池本体1の燃料極5に送られる。一方、反応空気はバルブV7を介して供給路を通過して空気極6に導入される。これによって、燃料電池本体1内の燃料電極5とガス不透過板(不図示)との間に画成された燃料ガス通路に水素リッチな燃料ガスが供給され、一方空気極6とガス不透過板(不図示)との間に画成された通路に酸化剤としての空気が供給されて発電が行われる。発電によって生じた電力は、電力変換装置3に送られる。

【0027】つぎに、発電の停止について述べる。発電を停止する際に、スイッチS2をOFFにして外部負荷回路を切断し、それと同時にスイッチS1を閉じ放電抵抗を接続する。すなわち、放電抵抗回路12を外部負荷回路11を開くと同時に燃料電池に対して燃料側に水素が供給されていると考えられる時間だけ接続する。または、燃料電池出口の水素濃度をモニターして、基準濃度まで低下したら放電抵抗回路12を開く。または、燃料電池本体の電圧をモニターして、基準電圧まで低下したら放電抵抗回路12を開く。これにより空気極側の吸着酸素を反応消費するバルブV1を閉じて原燃料の供給を停止とともに、バルブV2が開き、不活性ガスによる改質系のバージが行われ、改質系内の残留ガスを燃料電池の燃料極5に供給する。一方、燃料電池の空気極6側では、バルブV7が閉じると同時にバルブV6が開いて不活性ガスが流入し、バージが開始される。

【0028】本実施例では改質系内の配管容量と、不活性ガスの流量から燃料極に水素が供給可能な時間 t_1 をあらかじめ推定しておき、S2がOFFになった時から t_1 時間だけ放電抵抗を接続している。その間でできるだけ空気極を不活性ガスで置換するため、空気極のバージ弁V6は全開であったが、 t_1 時間後に放電抵抗を切った時にV6の開度を小さくして空気極バージガス量を減少させて、改質系が十分バージされた t_2 時間後に改質系、空気極共にバージガス量を減少させ、保管状態にしている。

【0029】本実施例では時間 t_1 の間放電抵抗を接続しているが、直接水素濃度をモニターして規定濃度以下になった時まで、あるいはスタック電圧をモニターして規定電圧以下になった時まで放電抵抗を接続してもよい。

【0030】以上、述べてきたように本実施形態例によれば、燃料電池の発電を停止する際に、外部負荷回路を開き、前記空気を不活性ガスに切換えると同時に改質系の原燃料ガス系から不活性ガス置換を行い、改質系反応器、配管等に残留している燃料を燃料電池本体の燃料極側に供給する。放電抵抗を外部負荷回路を開くと同時に燃料電池に、燃料側に水素が供給されていると考えられる時間だけ接続する。または、燃料電池出口の水素濃度をモニターして、基準濃度まで低下したら放電抵抗回路を開く。または、燃料電池本体の電圧をモニターして、基準電圧まで低下したら放電抵抗回路を開く。これにより空気極側の吸着酸素を反応消費する。

【0031】上記手段において、燃料系の不活性ガスの置換を外部負荷回路を開くと同時に行うので、改質器の異常昇温は発生しない。また、放電抵抗回路を開く時間を燃料側の水素が不足すると予想される時間、あるいは直接水素濃度をモニターすることにより、あるいは吸着酸素の除去の指標であるスタック電圧をモニターすることにより決定することで、セル寿命にダメージを与える

ことなく、吸着酸素をほぼ完全に除去することができる。また、ガス置換用のバルブも従来の7ヶから4ヶに削減することができる。

【0032】

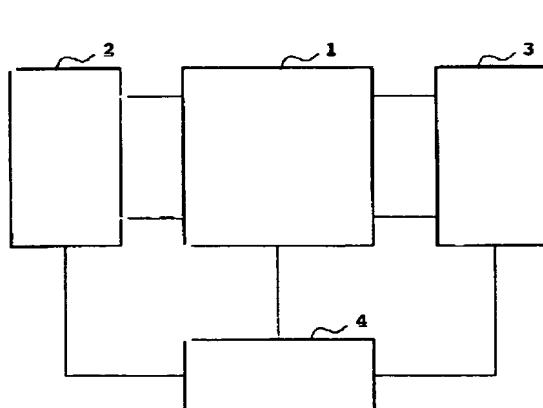
【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば不活性ガスによる反応ガスバージ法を変えることにより従来の問題点を解決し、吸着酸素をほぼ完全に消費でき、かつ改質器の異常温度上昇も発生しない燃料電池発電システムの発電停止方法を提供することが可能となる。

【0033】さらに放電を終了するタイミングを水素濃度やスタック電圧を監視することにより的確に知ることができるので、水素不足によるセル構成材料の劣化が回避できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明にもとづく燃料電池発電システムの概略的構成を示すプロック図である。

【図2】本発明にもとづく燃料電池発電システムの発電停止方法を説明するための回路図である。



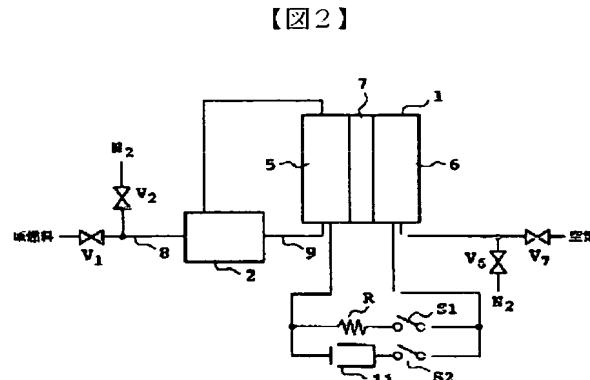
【図3】本発明にもとづく燃料電池発電システムの発電停止方法に適用される各機器の動作を示すタイムチャートである。

【図4】従来の発電システムの発電停止方法を説明するための回路図である。

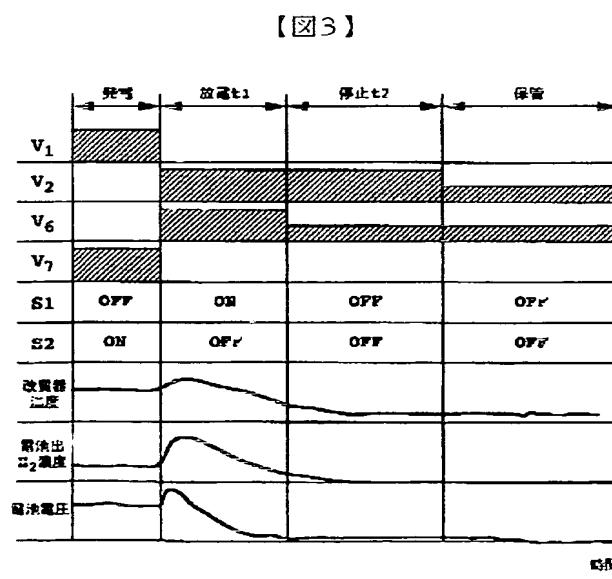
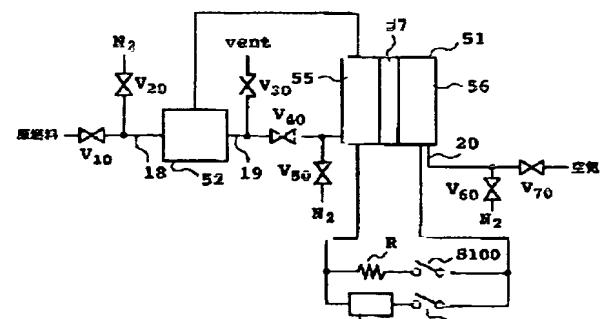
【図5】従来の発電システムに適用される各機器の動作を示すタイムチャートである。

【符号の説明】

- 1 燃料電池本体
- 2 燃料改質装置
- 3 電力変換装置
- 4 制御装置
- 5 燃料極
- 6 空気極
- 7 電解質
- 11 外部負荷回路
- 12 放電抵抗回路



【図4】



【図5】

